



TITLE:

# 固定床流通系における触媒表面上の吸着ならびに反応の過渡現象に関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

林, 弘

---

CITATION:

林, 弘. 固定床流通系における触媒表面上の吸着ならびに反応の過渡現象に関する研究. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-05-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213647>

RIGHT:

氏 名	林 弘 はやし ひろむ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 259 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	固定床流通系における触媒表面上の吸着ならびに反応の過渡現象に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 新 宮 春 男    教 授 多 羅 間 公 雄    教 授 福 井 謙 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は触媒工学の基礎研究として、固定床流通系における触媒表面上の吸着ならびに反応の過渡現象をガスクロマトグラフの技術を応用して追跡研究し、触媒表面過程を化学量論的に明かにする新しい研究方法を開拓した内容のもので、2編10章からなっている。

第1編はガスクロマトグラフィーの応用による吸脱着過渡現象の研究について著者の見出した方法の理論的ならびに実験的の基礎を明かにし、この研究が吸着現象そのものの測定技術を拡大向上させたことを示すとともに、不可逆吸着あるいは反応をふくむ触媒表面過程の定常ならびに非定常経過を測定する有力な手段を与えることを述べたものである。

まず、第1章において、ガスクロマトグラフィーにおける過渡現象の理論ならびに測定法を検討し、吸着固定層を固定床流通系の触媒相と見なす観点から、この過渡現象の測定法を触媒表面過程の研究に応用するについて在来の研究をも総括検討し、とくにパルス入力を用いる方法の欠点を明かとしている。その結果、著者は、ガスクロマトグラフ分析の Frontal Analysis と固定層吸着分離操作の原理を組合せた形においてステップ入力を用い、まず吸着が固定層内で均一に飽和に達するまでの経過をガスクロマトグラムの破過曲線として追跡したのち、さらに吸着成分の送入を停止して可逆吸着部分の脱離経過を溶出曲線として測定するという吸着と脱離についてのサイクル操作を行うことによって、吸脱着過渡現象の全経過を総合して定量的に追跡する「吸着・脱離サイクル法」と名づける方法を見出したものであることを述べている。さらにこの方法が、可逆吸着のみならず不可逆吸着および反応をふくむ系にも、また非平衡吸着系に対しても、その過渡現象について定量的に解析可能な測定結果を与え、したがって触媒反応過程の研究に応用する場合の在来法の難点を解決するものであることを明かにしている。

ついで、第2章では、この方法の理論的基礎について考察し、まず、平衡吸着系の過渡現象を理論的に取扱い、送入成分の層内進行速度を与える式を導いたが、これが平衡クロマトグラフィーに関する de Vault-Weiss の式と同一であって、しかも瞬間平衡成立の仮定とは無関係で、さらに非平衡吸着系に対

しても適用されることを示している。

さらに、第3章では、固定層吸着の破過および溶出曲線の測定について述べたのち、シリカゲル—プロピレン系における充填層長、線速度、温度、濃度および粒径の影響を検討し、非線型非平衡可逆吸着系の過渡現象の実験的解析を行い、その結果、この非平衡系についても上述の de Vault の式が成立することを実証している。

また、第4章では、上に測定された破過および溶出曲線の図式解析と de Vault 式の適用によって吸着前面および脱離背面の過渡的形狀を解析する方法を見出し、ステップ波形で送入された吸着成分がどのように層内を進行して破過に至るか、また、層内で均一に飽和に達した吸着成分の送入を停止した場合の溶出経過における層内の気相ならびに吸着相の濃度分布の変化を、この非線型非平衡吸着系について、明かにしている。この結果は、従来固定層吸着塔の設計において基本前提とされてき“constant-pattern condition”が一般には成立し得ないことを実証したものである。

第5章では、本研究による固定層吸着における溶出あるいは脱離の過渡現象の測定から、積算脱離量を求めることにより吸着平衡あるいは吸着等温線をもとめることを非平衡吸着系について検証し、静的吸着測定値とよく一致することを示している。

第2編は第1編で基礎的検討を行った吸着・脱離サイクル法を触媒表面過程とくに銀触媒表面上のオレフィン酸化によるエポキシド合成に関する反応成分および生成物の吸着と反応の過渡現象の研究に適用した結果を述べたものである。

まず、第6章では固定床流通系の銀触媒表面上の酸素、二酸化炭素および水の吸着ならびに脱離の過渡的挙動を測定した結果、酸素の吸着については、瞬間的吸着と緩慢な吸着との二段階が明瞭に識別定量され、前者が不可逆、後者が可逆吸着であることが明らかにされた。また、二酸化炭素は、還元銀については吸着を認めないが、酸素前処理を行った吸着酸素のある銀表面に対しては、可逆および不可逆の二段の吸着を示し、後者の不可逆吸着は表面酸素1原子に対し二酸化炭素1分子の量論関係にあることが示された。水の場合も酸素の存在で不可逆吸着し、その表面吸着酸素との量論的対応は同様に1対1であることが示され、このように吸着座において化学量論的關係を有する吸着を共吸着 (coadsorption) と定義している。

ついで第7章では、吸着酸素の存在する銀表面上でのプロピレンの過渡的酸化挙動を吸着—脱離サイクル法によって追跡した結果、プロピレンが吸着酸素と反応して  $150^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{C}$  においても安定な含酸素中間体を生成して表面に強く吸着保持されることを明らかにしたが、さらにこの表面中間体を適当な酸素含有ガスを流通して完全燃焼させ生成ガスの分析からこの吸着体の化学組成、とくに酸素含有量を算出する方法を見出している。すなわち、この含酸素中間体はプロピレン1分子あたり酸素4原子までの酸素含有量のもので、これ以上の酸化は速かに完全燃焼にいたり二酸化炭素と水を生成脱離することを明らかにしている。また、これらの含酸素中間体によって占有される銀表面上の吸着座は不可逆瞬間的吸着の酸素吸着座の当量として表現できること、すなわち、銀触媒のオレフィン酸化固有活性を表面特性 (吸着座) によって表現できることを示している。

第8章では、エチレン酸化について同様の研究を行った結果、この場合プロピレンより酸化反応性がは

げしく表面中間体の酸素含有量はエチレン 1 分子あたり酸素 3 原子が限度であることが示されている。

第 9 章は、酸化エチレンおよび酸化プロピレンについて、銀触媒表面上の吸着および反応挙動を研究したもので、まず、エポキシドはいずれも環元銀表面上で脱酸素され対応するオレフィンを発生し、オレフィン酸化におけるエポキシド生成の表面反応が可逆的であることが実証され、また、エポキシドが表面吸着酸素と反応し、まずグリコール型の酸素 2 原子をふくむ表面中間体となり、さらに、これが酸化されると前 2 章で同定された含酸素中間体を経て完全燃焼にいたる逐次酸化燃焼の経過が明らかにされている。

第 10 章は以上の本研究によって得られた銀触媒によるオレフィン酸化の各反応成分ならびに生成物についての吸着ならびに表面反応特性についての新知見を総合して、オレフィン酸化の表面反応経過を考察したところを述べたものである。

### 論文審査の結果の要旨

固体触媒の接触作用機構を解明することは触媒工学における基本課題であるが、この問題は触媒表面における吸着現象を除外しては考えられないものである。しかもこの吸着は、触媒の作動状態あるいは定常反応状態において起きているものであるから、これを直接に測定することは一般に困難である。したがって従来、吸着と接触反応とを直接関係づけようとする試みはいずれも極めて不満足な結果に止まらざるを得なかった。

本研究は、この触媒の定常作動状態に向って、非定常応答すなわち過渡現象の研究から接近しようと考え、まず吸脱着過渡現象に対するガスクロマトグラフ技術の応用に着目したものである。この際吸着クロマトグラフィーにおける固定層吸着の流通系の物質移動過程は固定床流通系触媒反応の場合と本質的に異なるところがないので、吸脱着過渡現象の研究はそのまま触媒反応系の吸着と反応をふくむ過渡現象の測定につながる事ができたのである。

すなわち、まず流通系における過渡現象の追跡法としてのクロマトグラフ技術を検討した結果、ステップ波形の入力として、定常流通状態にある固定層吸着系あるいは固定床触媒系に吸着成分を導入し、吸着が系内で均一に飽和に達するまでの経過をガスクロマトグラムの破過曲線として追跡したのち、さらに吸着成分の送入を停止して脱離経過を溶出曲線として測定するという吸着と脱離のサイクル操作を行い、この破過ならびに溶出曲線のそれぞれを各操作条件に関して解析することにより、吸脱着過渡現象の全経過を総合して定量的に追跡する方法を完成し、これを「吸着・脱離サイクル法」と名づけたのである。

さらに、この方法は、可逆吸着のみならず、不可逆吸着および反応をふくむ系にも、また非線型非平衡吸着系に対しても過渡現象について定量的に解析可能な測定結果を与えることを理論と実験の両面から明かとし、したがって、この方法が、触媒反応過程の研究に応用する場合吸着と反応の相互関連を過渡的経過において現実にとらえるものであることを示したのである。

本研究はこの方法を触媒表面過程とくに銀触媒表面上のオレフィン酸化によるエポキシド合成に関する反応成分および反応生成物の吸着と反応の過渡現象の研究に適用し、この触媒反応機構に対して、確証を与える重要な多くの新知見を得ている。

すなわち、まず、銀触媒に対する酸素、二酸化炭素、水の吸脱着過渡特性の測定から、共吸着をはじめ

酸化反応条件におけるこれら重要反応成分の吸着挙動をはじめて明かとしている。また、酸素の存在におけるエチレン、プロピレンの表面酸化挙動を化学量論的に追跡し、酸化燃焼に至る含酸素表面中間体の化学組成を明かとし、さらに酸素吸着座と表面酸化中間体の量論的關係までを結論している。さらにまた、生成物エポキシドの銀表面上の酸化挙動を追跡し、オレフィンのエポキシ化反応の可逆性を実証するとともに、エポキシドの逐次酸化機構とその表面酸化中間体の化学組成を明かにしている。

これ要するに、本論文はガスクロマトグラフィーにおける過渡現象の理論ならびに測定法をよく検討して、吸着・脱離サイクル法という極めて有用な方法を開拓し、さらにこれをとくに固定床流通系におけるオレフィン酸化に関する銀触媒表面上の吸着ならびに反応の過渡現象の研究に応用して、触媒反応機構上に重要な数多くの新知見を得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。